

05;11

## Каталитический рост наноструктур из углеродосодержащих подложек: свойства и модельные представления

© Э.А. Ильичев, В.Н. Инкин, Д.М. Мигунов, Г.Н. Петрухин,  
Э.А. Полторацкий, Г.С. Рычков, Д.В. Шкодин

ФГУП „НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина“  
E-mail: polt@niifp.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2009 г.

Впервые представляются результаты экспериментальных исследований углеродных наноструктур, выращенных непосредственно из углеродосодержащих подложек. Предложена физическая модель, объясняющая форму образующихся наноструктур, и изучены автоэмиссионные характеристики эмиссионных сред на их основе.

В последнее время активно обсуждаются [1] возможности эффективного использования автоэмиссионных сред на основе углеродных наноструктур (УНС) в системах ИК-визуализации, микроволновой связи, радиочастотной локации и идентификации. Упомянутые УНС реализуются, как правило, посредством каталитического синтеза с использованием метода газофазового осаждения (CVD) либо метода плазмохимического газофазного осаждения (PECVD) [2]. Рабочие давления в ростовой камере составляют  $10^2$ – $10^3$  Па, что накладывает ограничения на однородность осаждения и соответственно размеры обрабатываемых подложек. СВЧ-плазма используется, как правило, и для нагрева подложки, и для активации процессов диссоциации молекул газа-реагента. Это вносит некоторую неопределенность при управлении технологическими процедурами роста, а также при трактовке протекающих физических процессов. При создании сред для автоэмиссионных приборов и схем, с целью исключения неконтролируемого шунтирования элементов схемы проводящим слоем из углеродных кластеров, необходим тщательный подбор технологических параметров процесса (в особенности состава плазмы и ее мощностных, пространственных и временных характеристик). Сложность управления совокупностью

указанных процедур подтверждается тем фактом, что из многочисленных исследовательских групп, активно работающих в данной области, довести до промышленных разработок приборы на основе наноструктурированных сред оказалось доступным только малому их числу.

Суть предлагаемого нами способа получения УНС заключается в каталитическом росте углеродных наноструктур непосредственно из углеродосодержащей подложки (например, из высокоориентированного пиролитического графита либо из углеродных алмазоподобных пленок, — далее АПП). При этом активация процессов трансформации исходной пленки наноразмерной толщины в наноразмерные каталитические области осуществляется традиционным способом (ИК-нагрев, воздействие СВЧ либо комбинацией СВЧ и плазмы постоянного тока). Для диффузии атомарного углерода из углеродосодержащей подложки в полученные наноразмерные каталитические области („капли“) и для последующего образования на периферии этих областей из атомов углерода одномерных зародышей для роста УНС используется только нагрев.

Предварительные оценки показали высокую вероятность роста УНС предлагаемым способом. Действительно, знание энергии активации процесса диффузии атомов углерода в никеле ( $E \sim 1.55 \text{ eV}$  — барьер для диффузии углерода в никель), величины частотного фактора ( $\nu \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) и концентрации атомов диффундирующего вещества на границе раздела ( $n \sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) позволяет получить для вероятности диффузии атома углерода из пограничного слоя углеродной подложки в „каплю“ никеля,  $W = n\nu \exp(-E/kT)$ , значение  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ . Учитывая средний латеральный размер ( $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ) и толщину капли ( $0.1 \mu\text{m}$ ), а также вероятностные параметры диффузии углеродных атомов (0.03) при температуре  $T = 550^\circ\text{C}$  из „пересыщенной“ фазы, можно оценить необходимое для фазового перехода количество атомов углерода и время заполнения ими объема  $V$  каталитической капли до концентраций, близких к предельным ( $N^* \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) значениям:

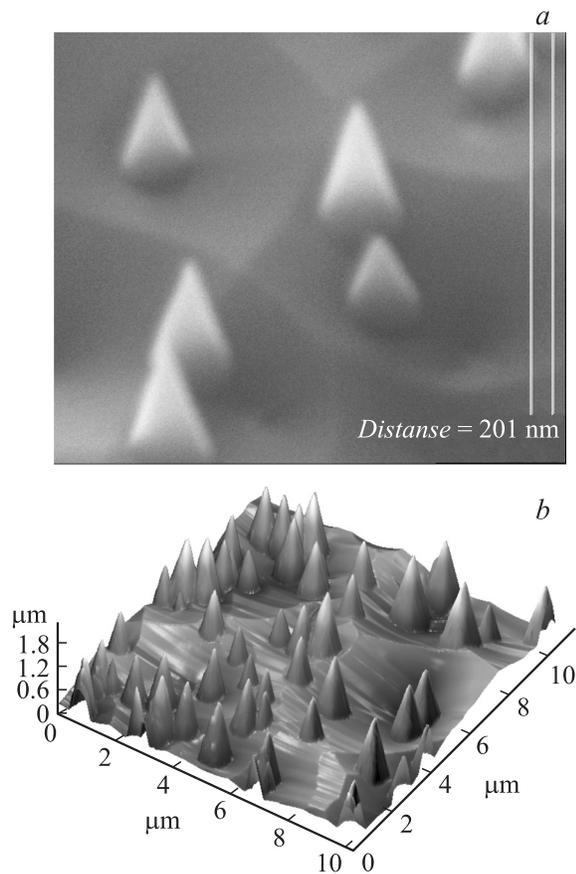
$$t = \frac{N^*V}{N\nu S} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \approx 2400 \text{ s.}$$

В работе использовалась многослойная структура — подложка Si/Cr/АПП/Ni, алмазоподобный слой которой получен дуговым разрядом (графит) в условиях сепарации в магнитном поле ионов углерода. Пленка никеля толщиной  $\sim 20 \text{ nm}$  методом термического распыления

осаждалась на АПП-слой, нагретый до 70°C. Полученная мультислойная структура отжигалась при температуре ~ 600°C в течение 50 min в атмосфере буферного газа с небольшими включениями водорода (Ar : H<sub>2</sub> в соотношении 95 : 5). Время отжига выбиралось несколько больше расчетного значения, так как на границе раздела АПП/никель в силу условий осаждения никеля (термическое напыление, диффузионный вакуум) можно было ожидать наличия загрязнений карбидными фазами и парами диффузионного масла.

У сформированных по представленной технологии наноструктур изучались геометрические и электрофизические характеристики. О геометрических характеристиках УНС можно судить по рисунку, *a* и *b*, где представлены соответственно их растровые электронно-микроскопические (РЭМ) и атомно-силовые микроскопические (АСМ) изображения. Результаты изучения РЭМ-изображений позволяют заключить, что самоорганизующиеся на каталитической „капле“ углеродные наноструктуры имеют форму полых при вершине конусов. АСМ-изображения дополняют указанную картину РЭМ-изображений сведениями об исключительной жесткости полученных конических наноструктур, не свойственных традиционным нанотрубчатым образованиям, и позволяют установить, что радиусы кривизны при вершинах конусов соответствуют ~ 20 nm. Наблюдается дисперсия геометрических параметров полученных УНС, отслеживающая дисперсию размеров исходных наноразмерных каталитических „капель“. Характерная высота конусов ~ 1 μm, а диаметр их основания соответствует латеральным размерам „капель“ и составляет ~ 0.3 μm.

Полученная форма наноразмерных структур может быть объяснена в рамках следующей модели. Образование твердой фазы углерода происходит вдоль периферии „капли“ на границе раздела „капля“/подложка, которая является областью геттерирования упругими напряжениями диффундирующих из подложки углеродных атомов. Действительно, максимальная величина упругой деформации вещества капли из-за ее симметрии и смачиваемости ею подложки приходится как раз на периферийную область капли. В силу значительной кривизны поверхности капли диффузия углерода из подложки в каплю протекает не только в поле градиента концентрации углерода, но и в поле градиента сил упругих напряжений. Значит, и предельная концентрация углерода, соответствующая условиям фазового перехода, возникнет именно на периферии капли.



Типичная картина РЭМ (a) и АСМ (b) изображений наноразмерных конусов.

Из-за малости угла „смачиваемости“ поверхности АПП никелем по достижении предельной концентрации в процессе фазового перехода образуется не одномерный, а квазидвумерный зародыш (плоское кольцо). Краевой угол смачиваемости задает направляющие для движения растущей графеновой конусообразной поверхности. Рост последней связан с возникновением в процессе фазового перехода волны упругой деформации. Пучность (область сжатия) упругой волны, распростра-

няясь вдоль поверхности капли, приводит к резкому локальному возрастанию поверхностной концентрации. В результате синхронно с распространением области сжатия (фронта) упругой волны происходит переход локализованных на поверхности капли атомов углерода как бы из „газообразного“ состояния в твердую фазу (в двумерный кристалл). Симметрия капли обеспечивает симметрию образующихся наноструктурных объектов. Различие в аспектных отношениях исходной „шляпообразной“ формы „капли“ ( $\sim 0.3$ ) и наноразмерного конуса ( $\sim 3$ ) обусловлено, на наш взгляд, тем, что упомянутая упругая волна распространяется не только вдоль поверхности, но и по объему капли. С учетом симметрии капли это не только приведет к радиальным перемещениям вещества капли к центру, но и обеспечит его движение вверх в направлении, нормальном к подложке. В результате растущая поверхность приобретает очертания конуса, вершина которого принимает булеобразную форму. При диссипации энергии упругой волны каталитическая „капля“ под действием поверхностных сил стремится принять прежнюю равновесную форму, так что перемещающееся вещество капли устраняет вогнутость, возникающую у конусообразной поверхности в неравновесной ситуации. В результате УНС трансформируются в практически полые конусы, наблюдаемые в равновесной стадии при РЭМ- и АСМ-измерениях, с выпуклой симметричной у основания поверхностью (место конечной локализации капли катализатора).

Обработка автоэмиссионных характеристик полученных УНС, согласно представлениям Фауллера–Нордгейма, позволяет получить для диаметра острия значение  $\sim 20$  nm, что соответствует данным АСМ-измерений.

Пороговые электрические поля автоэмиссии для автоэмиссионных сред из обсуждаемых конических наноструктур оказались велики и составили величину  $\sim 35$  V/ $\mu$ m, что обусловлено относительно большими значениями радиусов закруглений при вершинах наноразмерных конусов. Типичные значения автоэмиссионных токов при полях  $\sim 35$  V/ $\mu$ m составили  $\sim 80$   $\mu$ A, при съеме тока с площади  $\sim 1$  nm<sup>2</sup>; при этом напряженность электрического поля вблизи острия составляет величину  $\sim 2 \cdot 10^6$  V/cm.

Экспериментальные исследования показали, что амплитуда шума автоэмиссионных токов из наноразмерных конусов на порядок меньше, чем у автоэммиттеров на основе углеродных нанотрубок. Деграция автоэмиссионных характеристик не происходит вплоть до напряжений

на аноде  $\sim 600$  V (соответствующее поле вблизи острия  $\sim 5 \cdot 10^6$  V/cm). Уменьшение радиуса закругления до 5 nm понизит величину пороговых напряженностей электрических полей автоэмиссии до значений  $\sim 2$  V/ $\mu$ m, что позволит эффективно использовать эмиссионные среды из рассмотренных наноструктур в широком классе эмиссионных приборов, схем и устройств.

## Список литературы

- [1] *Bryan P. Ribaya, Joseph Leung, Philip Brown* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 1–8.
- [2] *Huczko A.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 617–638.